Beiträge

zur

Kenntnis der *α*-Thiooxybuttersäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grofsherzoglichen Landes-Universität Rostock

vorgelegt

von

Albin Strickrodt

aus Ostheim (Sachsen-Weimar-Eisenach)

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1904

Referent: **Professor Dr. Michaelis.**

Nachstehende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Medizinalrat Professor Dr. H. Beckurts zu Braunschweig, sowie Herrn Professor Dr. G. Frerichs, jetzt in Bonn, für die mir von ihrer Seite zu teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0030

Einleitung.

Wenn man auf chloressigsaures Anilin Rhodansalze oder auf Anilin Rhodanessigsäure einwirken läßt, so entsteht eine Verbindung, welche in der Literatur bisher als Phenylthiohydantoinsäure von der Formel

$$\begin{matrix} NH_2 \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!> CS.CH_2COOH$$

beschrieben wurde. Diese Verbindung wurde zuerst von Jäger[1]) und später von Claësson[2]) dargestellt. Wie Rizzo[3]) später nachwies, kommt dieser Verbindung aber nicht die oben angegebene Formel zu, sondern sie ist aufzufassen als das Anilid der Carbaminthioglykolsäure und besitzt folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_2.CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix}.$$

Die Bildung dieser Verbindung geht in der Weise vor sich, daß die OH-Gruppe der Säure mit einem Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe des Anilins als Wasser austritt, und daß dieses Molekül Wasser eine partielle Verseifung der in der Rhodangruppe enthaltenen CN-Gruppe bewirkt:

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ SCN \end{matrix} + NH.H.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix}.$$

Durch Kochen dieser Verbindung mit Wasser unter Ausschluß der Luft (in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre) erhielt Rizzo das Anilid der Thioglykolsäure:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SH \end{matrix},$$

wobei er annimmt, daß unter Einwirkung des Wassers Kohlensäureanhydrid und Ammoniak abgespalten werden:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SH \end{matrix} + CO_2 + NH_3.$$

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 17. — [2]) Berl. Berichte **14**, 732. — [3]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 356; Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 296.

Beim Kochen mit Wasser unter Luftzutritt erhielt Rizzo dagegen das Oxydationsprodukt des Thioglykolsäureanilids, das Dithioglykolsäureanilid:

$$\begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_2CONHC_6H_5 \end{array}$$

H. Beckurts und G. Frerichs[1]) haben vor kurzem die Beobachtungen Rizzos im wesentlichen bestätigt, sie fanden aber, daß die Bildung des Thioglykolsäureanilids aus dem Carbaminthioglykolsäureanilid etwas anders verläuft, als von Rizzo angenommen wurde, und zwar in der Weise, daß 1 Mol. Carbaminthioglykolsäureanilid 1 Mol. Cyansäure (CONH) abspaltet und direkt Thioglykolsäureanilid liefert:

$$\begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ S\,CONH\,H \end{array} = CONH + \begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SH \end{array}.$$

Die Abspaltung der Cyansäure geschieht leichter als durch Kochen mit Wasser durch die Einwirkung von Alkalien, am zweckmäßigsten durch Ammoniak, um weitere Zersetzung zu vermeiden.

Wie Beckurts und Frerichs nachgewiesen haben, sind die oben beschriebenen Reaktionen ganz allgemein anwendbar auf Halogenfettsäuren und aromatische Aminbasen, so daß die Anilide, Toluidide usw. der Thiooxyfettsäuren außerordentlich leicht in reinem Zustande dargestellt werden können. Die Derivate der Thiooxyfettsäuren bieten insofern großes Interesse, als sie imstande sind, analog den Mercaptanen eine große Anzahl weiterer Derivate zu bilden. So entstehen z. B. durch gelinde Oxydation die entsprechenden Dithioverbindungen, mit Halogenalkylen die Derivate einer großen Anzahl von Alkylthiooxyfettsäuren, mit Aldehyden und Ketonen analoge Verbindungen, wie sie von der freien Thioglykolsäure bekannt sind. Weitere Derivate erhält man mit Halogenfettsäuren und deren Estern, Amiden, Aniliden usw. So entsteht z. B. aus Thioglykolsäureanilid mit Chloracetanilid das Thiodiglykolsäureanilid:

$$CH_2.SH.CONHC_6H_5 + CH_2ClCONHC_6H_5 + KOH$$
$$= S\!<\!\begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ CH_2CONHC_6H_5 \end{array} + H_2O + KCl.$$

Dieselbe Verbindung hat Rizzo aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat erhalten:

$$2\,CH_2ClCONHC_6H_5 + 2\,NH_4SH = S\!<\!\begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ CH_2CONHC_6H_5 \end{array} + 2\,NH_4Cl + H_2S.$$

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1902.

Hierbei entsteht zunächst ebenfalls Thioglykolsäureanilid, welches aber sofort auf das noch vorhandene Chloracetanilid weiter einwirkt. Läßt man das Thioglykolsäureanilid auf Chloracettoluidide einwirken, so erhält man gemischte Anilide der Thiodiglykolsäure. Die Zahl der hier möglichen Verbindungen ist außerordentlich groß, da man ja alle möglichen Chloracetanilide anwenden kann und ebenso sowohl Thioglykolsäureanilide als auch Derivate der Thiomilchsäure und der Thiooxybuttersäure. Auch mit Chlorkohlensäureestern liefern die Anilide der Thiooxyfettsäuren sehr leicht Derivate; so erhält man z. B. aus Chlorkohlensäureäthylester eine Verbindung der Formel:

$$CO<\begin{matrix}SCH_2CONHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix},$$

das Carboxäthylthioglykolsäureanilid.

Denkt man sich in dieser Verbindung die Gruppe OC_2H_5 durch die Amidgruppe ersetzt, so hat man wieder das Ausgangsprodukt, das Carbaminthioglykolsäureanilid. Praktisch ist diese Reaktion aber nicht ausführbar, da bei der Behandlung des Esters mit Ammoniak aus dem zunächst entstehenden Carbaminthioglykolsäureanilid durch das im Überschuß vorhandene Ammoniak sofort wieder Cyansäure abgespalten wird und wieder Thioglykolsäureanilid entsteht. Einige dieser Derivate wurden bereits von Beckurts und Frerichs beschrieben. Der Zweck dieser Arbeit war, die drei isomeren Toluidide der α-Carbaminthiooxybuttersäure und der α-Thiooxybuttersäure sowie der Derivate der letzteren einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Experimenteller Teil.

α-Carbaminthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CONH_2 \end{matrix} = C_{12}H_{16}SN_2O_2.$$

10,7 g o-Toluidin wurden in 50 g Alkohol gelöst, hierauf 16,7 g α-Brombuttersäure und 9,7 g Rhodankalium hinzugefügt, und das Ganze am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einer Viertelstunde waren die Komponenten unter Abscheidung beträchtlicher Mengen von Bromkalium in Reaktion getreten. Nun wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen und vorsichtig mit Wasser versetzt. Hierdurch ging zunächst das ausgeschiedene Bromkalium wieder in Lösung; bei weiterem Zusatz von Wasser entstand schließlich eine milchige Trübung. Aus einer Probe dieser Flüssigkeit wurden durch Reiben mit einem Glasstabe Kristalle erzeugt, welche, in die Gesamtflüssigkeit gebracht, in dieser eine lebhafte Kristallisation hervorriefen. Nach längerem Stehen wurden die ausgeschiedenen Kristalle durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zunächst mit wenig verdünntem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur milchigen Trübung und Einimpfen von Kristallen wieder kristallinisch ausgeschieden.

Das Carbaminthiooxybuttersäure-o-Toluidid bildet bei 129° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, jedoch unlöslich in Wasser sind.

Analysen:

I. 0,1296 g Substanz ergaben:

0,2730 g CO_2 = 0,07445 g C = 57,44 Proz. C
0,0780 g H_2O = 0,00866 g H = 6,68 Proz. H.

II. 0,1674 g Substanz ergaben:

0,1572 g $BaSO_4$ = 0,02158 g S = 12,89 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{16}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	57,14 Proz.	57,44 Proz.	—
H_{16}	= 16 =	6,35 „	6,68 „	—
S	= 32 =	12,69 „	—	12,89 Proz.
N_2	= 28 =	11,11 „		
O_2	= 32 =	12,69 „		
	252 =	99,98 Proz.		

α-Carbaminthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CONH_2 \end{matrix} = C_{12}H_{16}SN_2O_2.$$

Dieser Körper wurde aus 16,7 g α-Brombuttersäure, 9,7 g Rhodankalium und 10,7 g m-Toluidin in 50 g Alkohol dargestellt. Er verhielt sich bei der Darstellung genau so wie die o-Verbindung und bildet breite Nadeln, welche bei 124° schmelzen und sich ebenfalls leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser aber unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2272 g Substanz ergaben:

0,4760 g CO_2 = 0,1298 g C = 57,13 Proz. C
0,1335 g H_2O = 0,01483 g H = 6,52 „ H.

II. 0,2264 g Substanz ergaben:

0,2046 g $BaSO_4$ = 0,02809 g S = 12,40 Proz. S.

III. 0,2170 g Substanz ergaben:

22,5 ccm N bei 19° und 749 mm Druck = 0,0254835 g N = 11,28 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{16}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 =	57,14 Proz.	57,13 Proz.	—	—
H_{16}	= 16 =	6,35 „	6,52 „	—	—
S	= 32 =	12,69 „	— „	12,40 Proz.	—
N_2	= 28 =	11,11 „	—	—	11,28 Proz.
O_2	= 32 =	12,69 „	—	—	—
	252 =	99,98 Proz.			

α-Carbaminthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CONH_2 \end{matrix} = C_{12}H_{16}SN_2O_2.$$

Auch die Darstellung dieses Körpers aus 16,7 g α-Brombuttersäure, 9,7 g Rhodankalium und 10,7 g p-Toluidin in 50 g Alkohol verlief völlig analog wie die der o-Verbindung. Er bildet weiße, glänzende

Nadeln, welche bei 144° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2262 g Substanz ergaben:

0,4760 g CO_2 = 0,1298 g C = 57,38 Proz. C
0,1286 g H_2O = 0,014288 g H = 6,31 „ H.

II. 0,1886 g Substanz ergaben:

0,1784 g $BaSO_4$ = 0,0245 g S = 12,99 Proz. S.

III. 0,2086 g Substanz ergaben:

20 ccm N bei 15° und 755 mm Druck = 0,023268 g N = 11,15 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{16}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 =	57,14 Proz.	57,38 Proz.	—	—
H_{16}	= 16 =	6,35 „	6,31 „	—	—
S	= 32 =	12,69 „	—	12,99 Proz.	—
N_2	= 28 =	11,11 „	—	—	11,15 Proz.
O_2	= 32 =	12,69 „	—	—	—
	252 =	99,98 Proz.			

α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$C_2H_5.\underset{\underset{SH}{|}}{C}HCONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}SNO.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde α-Carbaminthiooxybuttersäure-o-Toluidid mit wenig Alkohol in Lösung gebracht und die Lösung mit überschüssigem zehnprozentigem Ammoniak auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Nach kurzer Zeit war die durch den Zusatz des wässerigen Ammoniaks entstandene Trübung wieder verschwunden. Die nun klare Lösung wurde hierauf in ein geräumiges Becherglas filtriert, in welchem aus Ammoniumcarbonat und Salzsäure Kohlensäure entwickelt war. Auf Zusatz von Salzsäure zu diesem Filtrat erfolgte unter lebhafter Gasentwickelung — Cyansäure und deren Zersetzungsprodukt Kohlensäureanhydrid — die Abscheidung öliger Tropfen. Das Öl erstarrte jedoch bald und wurde nach längerem Stehen durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, zur Umkristallisation in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Durch Einimpfen von Kristallen schied sich das α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln ab, welche bei 99° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, nicht jedoch in Wasser lösen.

Analysen:

I. 0,1184 g Substanz ergaben:

0,2746 g CO_2 = 0,07439 g C = 63,25 Proz. C
0,0786 g H_2O = 0,008733 g H = 7,37 „ H.

II. 0,1410 g Substanz ergaben:

0,1580 g $BaSO_4$ = 0,0217 g S = 15,39 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{15}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 = 63,16	Proz.	63,25 Proz.	—
H_{15}	= 15 = 7,17	„	7,37 „	—
S	= 32 = 15,31	„	—	15,39 Proz.
N	= 14 = 6,70	„	—	— „
O	= 16 = 7,65	„	—	—
	209 = 99,99	Proz.		

α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$C_2H_5.\underset{\underset{SH}{|}}{CH}CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}SNO.$$

Dieser Körper wurde aus dem α-Carbaminthiooxybuttersäure-m-Toluidid durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit überschüssigem Ammoniak in völlig analoger Weise wie die o-Verbindung hergestellt. Es war hier nur bedeutend schwieriger, denselben in den festen Zustand überzuführen. Es wurde dieses erreicht durch längeres Stehenlassen bei möglichst niedriger Temperatur, sowie durch mehrfaches Abgießen der überstehenden Flüssigkeit unter jedesmaligem Ersatz durch kaltes Wasser. Aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkristallisiert, bildet er buschelförmig angeordnete, glänzende Nadeln, welche bei 72° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1965 g Substanz ergaben:

0,4540 g CO_2 = 0,12381 g C = 63,00 Proz. C
0,1276 g H_2O = 0,01417 g H = 7,21 „ H.

II. 0,1630 g Substanz ergaben:

0,1852 g $BaSO_4$ = 0,02543 g S = 15,60 Proz. S.

III. 0,2712 g Substanz ergaben:

16,8 ccm N bei 21° und 754 mm Druck = 0,01897 g N = 6,99 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{15}SNO$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	= 132 =	63,16 Proz.	63,00 Proz.	—	—
H_{15}	= 15 =	7,17 „	7,21 „	—	—
S	= 32 =	15,31 „	—	15,60 Proz.	—
N_2	= 14 =	6,70 „	—	—	6,99 Proz.
O	= 16 =	7,65 „			—
	209 =	99,99 Proz.			

α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5.\underset{\underset{SH}{|}}{C}HCONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}SNO.$$

Diese Verbindung entstand in völlig gleicher Weise wie die o-Verbindung aus dem α-Carbaminthiooxybuttersäure-p-Toluidid durch Lösen in Alkohol, Behandeln mit überschüssigem Ammoniak und Umkristallisation aus Alkohol durch Zusatz von Wasser. Sie bildet farblose, derbe Kristalle, welche bei 77 bis 78° schmelzen und sich ebenfalls in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2250 g Substanz ergaben:

0,5236 g CO_2 = 0,1428 g C = 63,46 Proz. C
0,1466 g H_2O = 0,0163 g H = 7,24 „ H.

II. 0,1826 g Substanz ergaben:

0,2050 g $BaSO_4$ = 0,02815 g S = 15,41 Proz. S

III. 0,2096 g Substanz ergaben:

12,8 ccm N bei 26° und 755 mm Druck = 0,01410688 g N = 6,73 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{15}SNO$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	= 132 =	63,16 Proz.	63,46 Proz.	—	—
H_{15}	= 15 =	7,17 „	7,24 „	—	—
S	= 32 =	15,31 „	— „	15,41 Proz.	—
N	= 14 =	6,70 „	—	— „	6,73 Proz.
O	= 16 =	7,65 „	—	—	—
	209 =	99,99 Proz.			

α-Dithiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \quad\quad\quad\

Bei jedesmaligem Zusatz von Eisenchlorid entstand ein grünlicher Niederschlag, der beim Umschwenken verschwand, während die Flüssigkeit vorübergehend eine violette Farbe annahm. Schließlich zeigte eine Gelbfärbung der Gesamtflüssigkeit durch überschüssiges Eisenchlorid an, daß sämtliches angewandte Thiooxybuttersäure-o-Toluidid oxydiert war. Durch mehrmaligen Wasserzusatz schied sich das Reaktionsprodukt schmierig ab, es wurde jedoch durch Einimpfen von auf dem Objektträger durch Reiben mit einem Glasstabe erhaltenen Kristallen leicht in den festen Zustand übergeführt und aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es bildet breite, nadelförmige Kristalle, welche bei 139° schmelzen. Dieselben sind in Äther und Wasser unlöslich, leicht jedoch in warmem Alkohol und Eisessig.

Analysen:

I. 0,1186 g Substanz ergaben:

0,2768 g CO_2 = 0,07549 g C = 63,65 Proz. C
0,0700 g H_2O = 0,00777 g H = 6,55 „ H.

II. 0,1334 g Substanz ergaben:

0,1524 g $BaSO_4$ = 0,0209 g S = 15,68 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{22}H_{22}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{22}	= 264 =	63,46 Proz.	63,65 Proz.	—
H_{22}	= 28 =	6,73 „	6,55 „	—
S_2	= 64 =	15,38 „	—	15,68 Proz.
N_2	= 28 =	6,73 „	—	—
O_2	= 32 =	7,69 „	—	—
	416 =	99,99 Proz.		

α-Dithiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$C_2H_5CHCONHC_7H_7$$
$$\vdots\ S \qquad = C_{22}H_{22}S_2N_2O_2.$$
$$C_2H_5CHCONHC_7H_7$$

Bei der Oxydation des α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidids mittels Eisenchlorid zeigten sich dieselben Erscheinungen wie beim o-Toluidid. Es entstand eine schmierige Abscheidung, welche auf die bisher beschriebene Art und Weise nicht fest zu erhalten war. Durch kräftiges Schütteln mit ätherhaltigem Wasser gingen die Verunreinigungen in Lösung, während sich das Oxydationsprodukt fest abschied. Dasselbe wurde nach dem Absaugen und Abwaschen nochmals mit ätherhaltigem Wasser zur völligen Reinigung behandelt. Der Körper bildet derbe,

kristallinische Massen, welche bei 146° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie diejenigen des o-Toluidids.

Analysen:

I. 0,1402 g Substanz ergaben:

0,3254 g CO_2 = 0,08874 g C = 63,29 Proz. C
0,0812 g H_2O = 0,009022 g H = 6,43 „ H.

II. 0,1595 g Substanz ergaben:

0,1822 g $BaSO_4$ = 0,02502 g S = 15,69 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{22}H_{28}S_2N_2O_2$				Gefunden: I.	II.
C_{22}	= 264 =	63,46	Proz.	63,29 Proz.	—
H_{28}	= 28 =	6,73	„	6,43 „	—
S_2	= 64 =	15,38	„	—	15,69 Proz.
N_2	= 28 =	6,73	„	—	—
O_2	= 32 =	7,69	„	—	—
	416 =	99,99	Proz.		

α-Dithiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5CHCONHC_7H_7$$
$$\cdot S \cdot$$
$$= C_{22}H_{28}S_2N_2O_2.$$
$$\cdot S \cdot$$
$$C_2H_5CHCONHC_7H_7$$

Dieser Körper wurde durch Oxydation des α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidids durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wie das o-Derivat dargestellt. Er bildet kleine, undeutliche Kristalle, welche bei 148 bis 149° schmelzen und sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen ebenfalls völlig analog der o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2682 g Substanz ergaben:

0,6223 g CO_2 = 0,16971 g C = 63,27 Proz. C
0,1660 g H_2O = 0,01844 g H = 6,83 „ H.

II. 0,2516 g Substanz ergaben:

0,2836 g $BaSO_4$ = 0,03894 g S = 15,48 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{22}H_{28}S_2N_2O_2$				Gefunden: I.	II.
C_{22}	= 264 =	63,46	Proz.	63,27 Proz.	—
H_{28}	= 28 =	6,73	„	6,83 „	—
S_2	= 64 =	15,38	„	—	15,48 Proz.
N_2	= 28 =	6,73	„	—	—
O_2	= 32 =	7,69	„	—	—
	416 =	99,99	Proz.		

α-Methylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONH.C_7H_7 \\ \dot{S}CH_3 \end{matrix} = C_{12}H_{17}SNO.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und die Lösung mit 2 g Jodmethyl im Einschlußrohr im Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Zu der durch frei gewordenes Jod rötlichbraun gefärbten Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in einem Becherglase Wasser, welches etwas Natriumthiosulfat gelöst enthielt, hinzugesetzt. Es wurde so direkt eine weiße, kristallinische Abscheidung erhalten, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, hierauf mit wenig verdünntem Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert wurde. Der Körper bildet weiße Nadeln, welche sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser aber unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,107 g Substanz ergaben:

0,2526 g CO_2 = 0,06889 g C = 64,38 Proz. C
0,0762 g H_2O = 0,008466 g H = 7,91 „ H.

II. 0,1848 g Substanz ergaben:

10,00 ccm N bei 22° C und 761 mm Druck = 0,01135 g N = 6,14 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{17}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	64,57 Proz.	64,38 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	7,62 „	7,91 „	—
S	= 32 =	14,34 „	—	—
N	= 14 =	6,27 „	—	6,14 Proz.
O	= 16 =	7,17 „	—	—
	223 =	99,97 Proz.		

α-Methylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_3 \end{matrix} = C_{12}H_{17}SNO.$$

Durch Behandeln von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid mit 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g Jodmethyl im Einschlußrohr unter Druck wurde das α-Methylthiooxybuttersäure-m-Toluidid in derselben Weise wie das o-Toluidid dargestellt. Es bildet weiße Nadeln, welche bei 77° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1215 g Substanz ergaben:

0,2886 g CO_2 = 0,07871 g C = 64,78 Proz. C
0,0824 g H_2O = 0,00915 g H = 7,53 „ H.

II. 0,2554 g Substanz ergaben:

15 ccm N bei 18° und 758 mm Druck = 0,001728 g N = 6,76 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{17}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	64,57 Proz.	64,78 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	7,62 „	7,53 „	—
S	= 32 =	14,34 „	—	—
N	= 14 =	6,27 „	—	6,76 Proz.
O	= 16 =	7,17 „	—	—
	223 =	99,97 Proz.		

α-Methylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5.\underset{\overset{|}{SCH_3}}{CH}CONHC_7H_7 = C_{12}H_{17}SNO.$$

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie das o-Toluidid aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 30 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge und 2 g Jodmethyl dargestellt. Sie bildet farblose, derbe Kristalle, welche bei 89° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit wie die o- und p-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2452 g Substanz ergaben:

0,5814 g CO_2 = 0,1585 g C = 64,64 Proz. C
0,1721 g H_2O = 0,01912 g H = 7,79 „ H.

II. 0,2008 g Substanz ergaben:

11 ccm N bei 15° und 758 mm Druck = 0,01283 g N = 6,39 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{17}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	64,57 Proz.	64,64 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	7,62 „	7,79 „	—
S	= 32 =	14,34 „	—	—
N	= 14 =	6,27 „	—	6,39 Proz.
O	= 16 =	7,17 „	—	—
	223 =	99,97 Proz.		

α-Äthylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}C_2H_5 \end{matrix} = C_{13}H_{19}SNO.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und die Lösung mit 2,5 g Jodäthyl auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Ammoniak versetzt, nicht mehr reduzierend auf Kupfersulfat wirkte, und die alkalische Reaktion verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde Wasser vorsichtig bis zur bleibenden Trübung hinzugesetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich zunächst ölig ab, wurde jedoch leicht durch Einimpfen einiger durch Reiben auf dem Uhrglase erhaltener Kristalle in den festen Zustand übergeführt und dann zur Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es bildet weiche, kurze Nadeln, welche bei 69° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1184 g Substanz ergaben:

0,2866 g CO_2 = 0,07816 g C = 66,01 Proz. C
0,0852 g H_2O = 0,009466 g H = 7,99 „ H.

II. 0,1060 g Substanz ergaben:

0,1068 g $BaSO_4$ = 0,01466 g S = 13,83 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{19}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	65,82 Proz.	66,01 Proz.	—
H_{19}	= 19 =	8,01 „	7,99 „	—
S	= 32 =	13,50 „	—	13,83 Proz.
N	= 14 =	5,90 „	—	—
O	= 16 =	6,75 „	—	—
	237 =	99,98 Proz.		

α-Äthylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}C_2H_5 \end{matrix} = C_{13}H_{19}SNO.$$

Durch Behandeln von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid mit 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2,5 g Jodäthyl auf dem Wasserbade, bis Kupfersulfat nicht mehr reduziert wurde, und nachherigen Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung wurde das m-Toluidid ebenfalls als ölige Abscheidung erhalten. Dieses Öl war jedoch auf keine Weise in den festen Zustand überzuführen; es wurde daher aus der wässerigen Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieb

ein gelbbraunes, dickflüssiges Öl zurück, welches sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig löste.

Analysen:

I. 0,2030 g Substanz ergaben:

0,4922 g CO_2 = 0,1342 g C = 66,10 Proz. C
0,1466 g H_2O = 0,01628 g H = 8,01 „ H.

II. 0,1264 g Substanz ergaben:

0,1226 g $BaSO_4$ = 0,01683 g S = 13,31 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{19}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	65,82 Proz.	66,10 Proz.	—
H_{19}	= 19 =	8,01 „	8,01 „	—
S	= 32 =	13,50 „	—	13,31 Proz.
N	= 14 =	5,90 „	—	—
O	= 16 =	6,75 „	—	—
	237 =	99,98 Proz.		

α-Äthylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}C_2H_5 \end{matrix} = C_{13}H_{19}SNO.$$

Diese Verbindung wurde aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2,5 g Jodäthyl in derselben Weise wie die o-Verbindung hergestellt. Der Körper bildet weiche, kleine Nadeln, welche bei 69 bis 70° schmelzen, in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2538 g Substanz ergaben:

0,6106 g CO_2 = 0,1665 g C = 65,68 Proz. C
0,1774 g H_2O = 0,0196 g H = 7,72 „ H.

II. 0,2600 g Substanz ergaben:

0,2594 g $BaSO_4$ = 0,03562 g S = 13,70 Proz. S.

III. 0,2492 g Substanz ergaben:

13,5 ccm N bei 22° und 758 mm Druck = 0,015252 g N = 6,12 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{19}SNO$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{13}	= 156 =	65,82 Proz.	65,68 Proz.	—	—
H_{19}	= 19 =	8,01 „	7,72 „	—	—
S	= 32 =	13,50 „	—	13,70 Proz.	—
N	= 14 =	5,90 „	—	—	6,12 Proz.
O	= 16 =	6,75 „	—	—	—
	237 =	99,98 Proz.			

α-n-Propylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7N_7 \\ \dot{S}C_3H_7 \end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Beim Vermischen von 2 g n-Propylbromid mit einer Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge trat schon in der Kälte eine teilweise Reaktion unter Abscheidung von Bromkalium ein. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Durch Zusatz von Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit ging zunächst alles Bromkalium in Lösung, während sich durch weiteren Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung das Reaktionsprodukt ölig abschied. Dasselbe wurde durch Einimpfen einiger auf dem Uhrglase durch Reiben erhaltener Kristalle leicht in den festen Zustand übergeführt und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Das α-n-Propylthiooxybuttersäure-o-Toluidid bildet feine, weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 66 bis 67° liegt und die sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1152 g Substanz ergaben:

0,2824 g CO_2 = 0,077018 g C = 66,85 Proz. C
0,0838 g H_2O = 0,00931 g H = 8,08 „ H.

II. 0,1412 g Substanz ergaben:

0,1332 g $BaSO_4$ = 0,01829 g S = 12,95 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	66,85 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,08 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	12,95 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-n-Propylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}C_3H_7 \end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Durch Erhitzen einer Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid mit 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g n-Propylbromid und nachherigen Zusatz von Wasser wurde das α-n-Propylthiooxybuttersäure-m-Toluidid als ölige Abscheidung erhalten. Da dasselbe

nicht in den festen Zustand überzuführen war, wurde es ausgeäthert und blieb nach dem Verdunsten des Äthers als ein gelbbraunes, zähflüssiges Öl zurück, welches sich in Alkohol, Äther und Eisessig löste, in Wasser unlöslich war.

Analysen:

I. 0,1678 g Substanz ergaben:

0,4102 g CO_2 = 0,11187 g C = 66,66 Proz. C
0,1270 g H_2O = 0,014111 g H = 8,40 „ H.

II. 0,1782 g Substanz ergaben:

0,1694 g $BaSO_4$ = 0,02326 g S = 13,05 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	66,66 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,40 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	13,05 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-n-Propylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}C_3H_7 \end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Dieser Körper wurde aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g n-Propylbromid in völlig analoger Weise wie die o-Verbindung hergestellt. Er bildet feine, weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 68 bis 69° liegt, und welche sich ebenfalls leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen und in Wasser unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2566 g Substanz ergaben:

0,6322 g CO_2 = 0,17241 g C = 67,19 Proz. C
0,1872 g H_2O = 0,0208 g H = 8,10 H.

II. 0,2208 g Substanz ergaben:

0,2078 g $BaSO_4$ = 0,02853 g S = 12,92 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	67,19 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,10 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	12,92 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-Isopropylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}.CH{<}^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Dieser Körper wurde — analog der Normalpropylverbindung — aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g Isopropylbromid dargestellt. Es trat hier nicht schon in der Kälte, sondern erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade eine Reaktion ein unter Abscheidung von Bromkalium. Nachdem eine Probe der Flüssigkeit auf ammoniakalische Kupfersulfatlösung nicht mehr reduzierend wirkte, wurde nach dem Erkalten Wasser hinzugefügt, wodurch zunächst alles Bromkalium in Lösung ging, während sich durch weiteren Zusatz von Wasser der Körper sofort kristallinisch abschied. Er wurde nach dem Absaugen und Auswaschen in verdünntem heißen Alkohol gelöst, aus welcher Lösung er sich beim langsamen Erkalten in schönen Nadeln ausschied, welche bei 74° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1402 g Substanz ergaben:

0,3428 g CO_2 = 0,0934 g C = 66,68 Proz. C
0,1080 g H_2O = 0,0120 g H = 8,55 „ H.

II. 0,1132 g Substanz ergaben:

0,1050 g $BaSO_4$ = 0,01442 g S = 12,73 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	66,68 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,55 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	12,73 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-Isopropylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH{<}^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Auch hier trat bei der Einwirkung von 2 g Isopropylbromid auf eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid in 30 ccm alko-

holischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge die Reaktion erst in der Wärme ein. Durch Zusatz von Wasser schied sich hier das Reaktionsprodukt ölig ab. Dasselbe war nur sehr schwer und unter 0° fest zu erhalten. Es bildete dann schöne, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei Zimmertemperatur sofort wieder zu einem gelblichen Öl zerflossen. In bezug auf Löslichkeit verhält sich dieser Körper genau so wie das o-Derivat.

Analysen:

I. 0,1862 g Substanz ergaben:

0,4590 g CO_2 = 0,1251 g C = 67,18 Proz. C
0,1346 g H_2O = 0,01495 g H = 8,02 „ H.

II. 0,1476 g Substanz ergaben:

0,1376 g $BaSO_4$ = 0,01889 g S = 12,79 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	67,18 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,02 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	12,79 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-Isopropylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5CHCONHC_7H_7$$
$$\dot{S}CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = C_{14}H_{21}SNO.$$

Diese Verbindung wurde dargestellt aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g Isopropylbromid. Die Darstellung verlief völlig analog der der o-Verbindung. Der Körper bildet feine, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 118° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit ebenfalls wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2066 g Substanz ergaben:

0,5088 g CO_2 = 0,13876 g C = 67,16 Proz. C
0,1548 g H_2O = 0,0172 g H = 8,32 „ H.

II. 0,2136 g Substanz ergaben:

0,2020 g $BaSO_4$ = 0,02774 g S = 12,98 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	66,93 Proz.	67,16 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	8,36 „	8,32 „	—
S	= 32 =	12,74 „	—	12,98 Proz.
N	= 14 =	5,57 „	—	—
O	= 16 =	6,37 „	—	—
	251 =	99,97 Proz.		

α-Benzylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ \cdot \\ SCH_2C_6H_5 \end{matrix} = C_{18}H_{21}SNO.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge mit 3 g Benzylchlorid versetzt. Es trat hier vollständige Umsetzung schon in der Kälte ein, so daß ammoniakalische Kupfersulfatlösung nicht mehr reduziert wurde. Nach Zusatz von Wasser schied sich der Körper direkt kristallinisch ab. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und bildete so büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 79 bis 80° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen.

Analysen:

I. 0,1142 g Substanz ergaben:

0,3052 g CO_2 = 0,08269 g C = 72,40 Proz. C
0,0732 g H_2O = 0,008133 g H = 7,12 „ H.

II. 0,1506 g Substanz ergaben:

0,1190 g $BaSO_4$ = 0,01634 g S = 10,84 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	72,24 Proz.	72,40 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,02 „	7,12 „	—
S	= 32 =	10,70 „	—	10,84 Proz.
N	= 14 =	4,68 „	—	—
O	= 16 =	5,35 „	—	—
	299 =	99,99 Proz.		

α-Benzylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \cdot \\ SCH_2C_6H_5 \end{matrix} = C_{18}H_{21}SNO.$$

Die Einwirkung von 2 g Benzylchlorid auf eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge ging ebenfalls vollständig in der Kälte vor sich. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab, wurde jedoch

leicht durch Einimpfen einiger durch Reiben auf einem Uhrglase erhaltener Kristalle in den festen Zustand übergeführt und aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkristallisiert. Das α-Benzylthiooxybuttersäure-m-Toluidid bildet weiße, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 83° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen.

Analysen:

I. 0,1442 g Substanz ergaben:

0,3840 g CO_2 = 0,10472 g C = 72,62 Proz. C
0,0878 g H_2O = 0,009755 g H = 6,76 „ H.

II. 0,2050 g Substanz ergaben:

0,1638 g $BaSO_4$ = 0,02249 g S = 10,97 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	72,24 Proz.	72,62 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,02 „	6,76 „	—
S	= 32 =	10,70 „	—	10,97 Proz.
N	= 14 =	4,68 „	—	—
O	= 16 =	5,35 „	—	—
	299 =	99,99 Proz.		

α-Benzylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_2C_6H_5 = C_{18}H_{21}SNO.$$

Dasselbe wurde aus 2 g Benzylchlorid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid in derselben Weise wie das o-Toluidid dargestellt und bildet feine, weiße Nadeln, welche bei 75° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2245 g Substanz ergaben:

0,5957 g CO_2 = 0,1624 g C = 72,33 Proz. C
0,1400 g H_2O = 0,01555 g H = 6,92 „ H.

II. 0,2178 g Substanz ergaben:

0,1716 g $BaSO_4$ = 0,02356 g S = 10,81 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_{21}SNO$			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	72,24 Proz.	72,33 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,02 „	6,92 „	—
S	= 32 =	10,70 „	—	10,81 Proz.
N	= 14 =	4,68 „	—	—
O	= 16 =	5,35 „	—	—
	299 =	99,99 Proz.		

α-Äthylenthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \quad\quad S \\ \quad\quad S > C_2H_4 \\ C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \end{array} = C_{24}H_{32}S_2N_2O_2.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 4,1 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 40 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst, und die Lösung mit 2 g Äthylenbromid auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit löste sich das gebildete Bromkalium auf, während sich der Körper sofort kristallinisch abschied. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde derselbe aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und bildete dann farblose Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Äther und Wasser, auch nur schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Analysen:

I. 0,2365 g Substanz ergaben:

0,5602 g CO_2 = 0,1528 g C = 64,60 Proz. C
0,15381 g H_2O = 0,01709 g H = 7,22 „ H.

II. 0,1526 g Substanz ergaben:

0,16251 g $BaSO_4$ = 0,02231 g S = 14,62 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{24}H_{32}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{24}	= 288 = 64,86	Proz.	64,60 Proz.	—
H_{32}	= 32 = 7,20	„	7,22 „	—
S_2	= 64 = 14,41	„	—	14,62 Proz.
N_2	= 28 = 6,30	„	—	—
O_2	= 32 = 7,20	„	—	—
	444 = 99,97	Proz.		

α-Äthylenthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \quad\quad S \\ \quad\quad S > C_2H_4 \\ C_2H_5.CH.CONHC_7H_7 \end{array} = C_{24}H_{32}S_2N_2O_2.$$

Dieser Körper wurde aus 4,1 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid, 40 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g Äthylenbromid in genau derselben Weise wie die o-Verbindung dargestellt. Er schied sich zunächst ölig ab, war jedoch leicht durch Einimpfen einiger durch

Reiben auf einem Uhrglase erhaltener Kristalle in den festen Zustand überzuführen. Der Körper bildet Nadeln, welche bei 114° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,1246 g Substanz ergaben:

0,2964 g CO_2 = 0,08083 g C = 64,87 Proz. C
0,0762 g H_2O = 0,00846 g H = 6,79 „ H.

II. 0,1130 g Substanz ergaben:

0,1212 g $BaSO_4$ = 0,01664 g S = 14,72 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{24}H_{32}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{24}	= 288 =	64,86 Proz.	64,87 Proz.	—
H_{32}	= 32 =	7,20 „	6,79 „	—
S_2	= 64 =	14,41 „	—	14,72 Proz.
N_2	= 28 =	6,30 „	—	—
O_2	= 32 =	7,20 „	—	—
	444 =	99,97 Proz.		

α-Äthylenthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$C_2H_5.CHCONHC_7H_7$$
$$\overset{\cdot}{S}>C_2H_4 \qquad = C_{24}H_{32}S_2N_2O_2.$$
$$\overset{\cdot}{S}$$
$$C_2H_5.CHCONHC_7H_7$$

Die Darstellung dieses Körpers aus 4,1 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 40 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g Äthylenbromid zeigte keine Verschiedenheiten von derjenigen der o-Verbindung. Er bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 202° liegt, und die sich in bezug auf Löslichkeit ebenfalls genau wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,202 g Substanz ergaben:

0,4780 g CO_2 = 0,1303 g C = 64,50 Proz. C
0,1360 g H_2O = 0,01511 g H = 7,48 „ H.

II. 0,1984 g Substanz ergaben:

0,2115 g $BaSO_4$ = 0,02906 g S = 14,64 Proz. S.

III. 0,302 g Substanz ergaben:

17,5 ccm N bei 25° und 754 mm Druck = 0,019362 g N = 6,41 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{24}H_{32}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{24}	= 288 =	64,86 Proz.	64,50 Proz.	—	—
H_{32}	= 32 =	7,20 „	7,48 „	—	—
S_2	= 64 =	14,41 „	—	14,64 Proz.	—
N_2	= 28 =	6,30 „	—	—	6,41 Proz.
O_2	= 32 =	7,20 „	—	—	—
	444 =	99,97 Proz.			

α-Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} & C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ CH_3 & \diagdown \\ & C \\ CH_3 & \diagup \\ & C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \end{matrix} \begin{matrix} S \\ \diagup \\ S \\ \diagdown \end{matrix} = C_{25}H_{34}S_2N_2O_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 15 ccm Aceton gelöst und in diese Lösung fünf Minuten lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es trat hierbei eine gelinde Erwärmung der Flüssigkeit ein. Nach dem Erkalten wurde dieselbe in dünnem Strahle in kaltes Wasser unter stetem Umrühren eingegossen. Es trat eine zähflüssige, ölige Abscheidung ein, welche auf Zusatz einiger durch Reiben auf dem Uhrglase erhaltener Kristalle bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde der Körper aus Alkohol und Zusatz von Wasser umkristallisiert. Er bildet kurze, weiche Nadeln, welche bei 147 bis 148° schmelzen, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Äther und Wasser sind.

Analysen:

I. 0,1098 g Substanz ergaben:

0,2652 g CO_2 = 0,07232 g C = 65,86 Proz. C
0,0728 g H_2O = 0,008088 g H = 7,36 „ H.

II. 0,1308 g Substanz ergaben:

0,1350 g $BaSO_4$ = 0,01854 g S = 14,17 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{25}H_{34}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{25}	= 300 =	65,50 Proz.	65,86 Proz.	—
H_{34}	= 34 =	7,42 „	7,36 „	—
S_2	= 64 =	13,97 „	—	14,17 Proz.
N_2	= 28 =	6,11 „	—	—
O_2	= 32 =	6,98 „	—	—
	458 =	99,98 Proz.		

α-Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ CH_3>C<S \\ CH_3>C<S \\ C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \end{matrix} = C_{25}H_{34}S_2N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde wie das o-Toluidid aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid und 15 g Aceton durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas dargestellt. Sie bildet kurze Nadeln, welche unlöslich sind in Äther und Wasser, löslich jedoch in erwärmtem Alkohol und Eisessig und bei 153° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1244 g Substanz ergaben:

0,2986 g CO_2 = 0,08143 g C = 65,45 Proz. C
0,0828 g H_2O = 0,0092 g H = 7,39 „ H.

II. 0,1496 g Substanz ergaben:

0,1510 g $BaSO_4$ = 0,020738 g S = 13,86 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{25}H_{34}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{25}	= 300 =	65,50 Proz.	65,45 Proz.	—
H_{34}	= 34 =	7,42 „	7,39 „	—
S_2	= 64 =	13,97 „	—	13,86 Proz.
N_2	= 28 =	6,11 „	—	—
O_2	= 32 =	6,98 „	—	—
	458 =	99,98 Proz.		

α-Dimethylmethylenthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ CH_3>C<S \\ CH_3>C<S \\ C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \end{matrix} = C_{25}H_{34}S_2N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde ebenfalls in derselben Weise wie die o-Verbindung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid in 15 ccm Aceton dargestellt. Sie bildet kleine, undeutliche Kristalle, welche bei 154 bis 155° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2082 g Substanz ergaben:

0,5030 g CO_2 = 0,1371 g C = 65,85 Proz. C
0,1443 g H_2O = 0,01603 g H = 7,69 „ H.

II. 0,1770 g Substanz ergaben:

0,1834 g $BaSO_4$ = 0,02518 g S = 14,22 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{25}H_{34}S_2N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{25} = 300	= 65,50	Proz.	65,85 Proz.	—
H_{34} = 34	= 7,42	„	7,69 „	—
S_2 = 64	= 13,97	„	—	14,22 Proz.
N_2 = 28	= 6,11	„	—	—
O_2 = 32	= 6,98	„	—	—
458	= 99,98	Proz.		

α-Carboxymethylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CH.CONH.C_7H_7 \\ \dot{S}COOCH_3 \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

Zu einer Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge wurde 1,6 g chlorkohlensaures Methyl hinzugesetzt. Es trat sofort schon in der Kälte eine vollständige Umsetzung unter Abscheidung von Chlorkalium ein. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab, konnte jedoch durch Einimpfen von Kristallen in den festen Zustand übergeführt werden und wurde dann nach dem Absaugen und Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es bildet kurze, bei 64 bis 65° schmelzende Nadeln, welche sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wssser wiederum unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1094 g Substanz ergaben:

0,2356 g CO_2 = 0,06425 g C = 58,72 Proz. C
0,0634 g H_2O = 0,007044 g H = 6,43 „ H.

II. 0,1036 g Substanz ergaben:

0,0926 g $BaSO_4$ = 0,01271 g S = 12,26 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{17}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{13} = 156	= 58,42	Proz.	58,72 Proz.	—
H_{17} = 17	= 6,36	„	6,43 „	—
S = 32	= 11,98	„	—	12,26 Proz.
N = 14	= 5,24	„	—	—
O_3 = 48	= 17,97	„	—	—
267	= 99,97	Proz.		

α-Carboxymethylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}COOCH_3 \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie das o-Toluidid aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 1,6 g chlorkohlensaurem Methyl dargestellt. Sie bildet büschelförmig angeordnete lange Nadeln, welche bei 87° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit ebenfalls genau wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,1366 g Substanz ergaben:

0,2922 g CO_2 = 0,07969 g C = 58,33 Proz. C
0,0766 g H_2O = 0,008511 g H = 6,23 „ H.

II. 0,1570 g Substanz ergaben:

0,1400 g $BaSO_4$ = 0,01922 g S = 12,24 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{17}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	58,42 Proz.	58,33 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	6,36 „	6,23 „	—
S	= 32 =	11,98 „	—	12,24 Proz.
N	= 14 =	5,24 „	—	—
O_3	= 48 =	17,97 „	—	—
	267 =	99,97 Proz.		

α-Carboxymethylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CH.CONHC_7H_7 \\ \dot{S}COOCH_3 \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

Auch bei der Darstellung dieses Körpers zeigten sich keine Abweichungen von der o-Verbindung. Er wurde erhalten aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 1,6 g chlorkohlensaurem Methyl und bildete lange, weiche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 74 bis 75° liegt, und die sich ebenfalls leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2068 g Substanz ergaben:

0,4462 g CO_2 = 0,12169 g C = 58,84 Proz. C
0,1178 g H_2O = 0,01309 g H = 6,32 „ H.

II. 0,2255 g Substanz ergaben:

0,2016 g $BaSO_4$ = 0,02768 g S = 12,27 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{17}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	58,42 Proz.	58,84 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	6,36 „	6,32 „	—
S	= 32 =	11,98 „	—	12,27 Proz.
N	= 14 =	5,24 „	—	—
O_3	= 48 =	17,97 „	—	—
	267 =	99,97 Proz.		

α-Carboxyäthylthiooxybuttersäure-o-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{14}H_{19}SNO_3.$$

1,6 g chlorkohlensaures Äthyl erzeugten in einer Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge schon in der Kälte vollständige Umsetzung unter Abscheidung von Chlorkalium. Auf Zusatz von Wasser ging dieses in Lösung, während sich das Reaktionsprodukt sofort in festem Zustande ausschied. Es wurde nach dem Absaugen und Auswaschen in der gewohnten Weise aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und bildete dann seidenglänzende Nadeln, welche bei 101° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1572 g Substanz ergaben:

0,3434 g CO_2 = 0,09365 g C = 59,57 Proz. C
0,0982 g H_2O = 0,01091 g H = 6,94 „ H.

II. 0,1714 g Substanz ergaben:

0,1466 g $BaSO_4$ = 0,02013 g S = 11,74 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{19}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	59,78 Proz.	59,57 Proz.	—
H_{19}	= 19 =	6,76 „	6,94 „	—
S	= 32 =	11,38 „	—	11,74 Proz.
N	= 14 =	4,98 „	—	—
O_3	= 48 =	17,08 „	—	—
	281 =	99,98 Proz.		

α-Carboxyäthylthiooxybuttersäure-m-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{14}H_{19}SNO_3.$$

Das bei der Einwirkung von 1,6 g chlorkohlensaurem Äthyl auf eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid in 30 ccm alko-

lischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge erhaltene Produkt schied sich auf Zusatz von Wasser ölig ab und war auch nicht in den festen Zustand überzuführen. Es wurde daher durch Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung durch Chlorcalcium und nachheriges Verdunstenlassen des Äthers gewonnen. Es blieb als gelbes, zähflüssiges Öl zurück, welches nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte. Es ist leicht in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich.

Analysen:

I. 0,0996 g Substanz ergaben:

0,2194 g CO_2 = 0,05983 g C = 60,07 Proz. C
0,0600 g H_2O = 0,00666 g H = 6,69 „ H.

II. 0,2206 g Substanz ergaben:

0,1786 g $BaSO_4$ = 0,02452 g S = 11,11 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{19}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	59,78 Proz.	60,07 Proz.	—
H_{19}	= 19 =	6,76 „	6,69 —	—
S	= 32 =	11,38 „	—	11,11 Proz.
N	= 14 =	4,98 „	—	—
O_3	= 48 =	17,08 „	—	—
	281 =	99,98 Proz.		

α-Carboxyäthylthiooxybuttersäure-p-Toluidid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{14}H_{19}SNO_3.$$

Dieser Körper wurde dargestellt durch Einwirkung von 1,6 g chlorkohlensaurem Äthyl auf eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge. Auch hier trat vollständige Umsetzung schon in der Kälte ein. Auf Zusatz von Wasser wurde eine ölige Abscheidung erhalten, welche jedoch durch Einimpfen einiger durch Reiben auf dem Uhrglase erhaltener Kristalle in den festen Zustand übergeführt werden konnte. Das Produkt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und bildet kurze Nadeln, welche bei 81° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser hingegen unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2515 g Substanz ergaben:

0,5544 g CO_2 = 0,1512 g C = 60,11 Proz. C
0,1478 g H_2O = 0,01642 g H = 6,52 „ H.

II. 0,1961 g Substanz ergaben:

0,1666 g $BaSO_4$ = 0,02288 g S = 11,66 Proz. S.

III. 0,3402 g Substanz ergaben:

16 ccm N bei 22° und 763 mm Druck = 0,018198 g N = 5,34 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{15}SNO_3$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14} = 168 = 59,78	Proz.		60,11 Proz.	—	—
H_{19} = 19 = 6,76	„		6,52 „	—	—
S = 32 = 11,38	„		—	11,66 Proz.	—
N = 14 = 4,98	„		—	—	5,34 Proz.
O_3 = 48 = 17,08	„		—	—	—
281 = 99,98	Proz.				

α-Thioglykoloxybutyr-o-toluilsäure,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_2COOH \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 60 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst, diese Lösung mit 1,5 g Monochloressigsäure versetzt und das Ganze auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt, bis die Flüssigkeit ammoniakalische Kupfersulfatlösung nicht mehr reduzierte. Hierauf wurde die Gesamtflüssigkeit in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Zusatz von Salzsäure zu der filtrierten Lösung wurde die Säure als schmierige Abscheidung erhalten. Sie war jedoch leicht durch Einimpfen einiger auf dem Uhrglase durch Reiben erhaltener Kristalle in den festen Zustand überzuführen und wurde dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Säure bildet kleine, undeutliche, nadelförmige Kristalle, welche bei 113° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen löslich.

Analysen:

I. 0,1260 g Substanz ergaben:

0,2703 g CO_2 = 0,07385 g C = 58,61 Proz. C
0,0708 g H_2O = 0,007866 g H = 6,24 „ H.

II. 0,1404 g Substanz ergaben:

0,122 g $BaSO_4$ = 0,01675 g S = 11,93 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{17}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{13} = 156 = 58,42	Proz		58,61 Proz	—
H_{17} = 17 = 6,36	„		6,24 „	—
S = 32 = 11,98	„		—	11,93 Proz.
N = 14 = 5,24	„		—	—
O_3 = 48 = 17,97	„		—	—
267 = 99,97	Proz.			

α-Thioglykoloxybutyr-m-toluilsäure,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_2COOH \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

Bei der Darstellung dieser Säure aus 1,5 g Monochloressigsäure, 60 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid zeigten sich keine Abweichungen von der Darstellungsweise der entsprechenden o-Verbindung. Die Säure bildet ein weißliches Pulver von undeutlich kristallinischer Struktur, welches bei 118° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig löst, in Wasser ebenfalls unlöslich ist.

Analysen:

I. 0,1850 g Substanz ergaben:

0,3950 g CO_2 = 0,1077 g C = 58,21 Proz. C
0,1116 g H_2O = 0,0124 g H = 6,70 „ H.

II. 0,1018 g Substanz ergaben:

0,0904 g $BaSO_4$ = 0,01241 g S = 12,19 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{17}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	58,42 Proz.	58,21 Proz.	—
H_{17}	= 17 =	6,36 „	6,70 „	—
S	= 32 =	11,98 „	—	12,19 Proz.
N	= 14 =	5,24 „	—	—
O_3	= 48 =	17,97 „	—	—
	267 =	99,97 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-p-toluilsäure,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}.CH_2COOH \end{matrix} = C_{13}H_{17}SNO_3.$$

Um diese Säure darzustellen, wurde zunächst genau so verfahren wie bei der o-Verbindung: 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid in 60 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst, mit 1,5 g Monochloressigsäure erhitzt, die Flüssigkeit eingedampft und aus der mit Wasser erhaltenen Lösung des Rückstandes durch Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Sie schied sich ab als schmierige, butterartige Masse, die auf keine Weise in den festen Zustand überzuführen war. Es wurde deshalb aus der Säure durch längeres Erhitzen mit kohlensaurem Baryum, welches in Wasser aufgeschwemmt war, das Baryumsalz dargestellt. Die von kohlensaurem Baryum abfiltrierte wässerige Lösung wurde zur

Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und dieser langsam verdunsten gelassen. Es blieb dabei das α-thioglykoloxybutyr-p-toluilsaure Baryum in Form einer gelblichen, derben Kristallmasse zurück.

Analysen:

I. 0,3077 g Substanz ergaben:

0,1066 g $BaSO_4$ = 0,0627 g Ba = 20,36 Proz. Ba.

Berechnet für die Formel: $(C_{13}H_{16}SNO_3)_2Ba$			Gefunden: I.
C_{26}	= 312 =	46,63 Proz.	—
H_{32}	= 32 =	4,78 „	—
S_2	= 64 =	9,57 „	—
N_2	= 28 =	4,18 „	—
Ba	= 137 =	20,47 „	20,36 Proz.
O_6	= 96 =	14,35 „	—
	669 =	99,98 Proz.	

α-Thioglykoloxybutyr-o-toluilsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{15}H_{21}SNO_3.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und die Lösung mit 2 g chloressigsaurem Äthylester versetzt. Es fand schon in der Kälte eine vollständige Umsetzung unter Abscheidung von Chlorkalium statt. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab, war jedoch leicht auf die gewöhnliche Art und Weise in den festen Zustand überzuführen, wurde dann abgesogen, ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es bildet weiße Nadeln, welche sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1872 g Substanz ergaben:

0,4208 g CO_2 = 0,11476 g C = 61,30 Proz. C
0,1164 g H_2O = 0,012933 g H = 6,91 „ H.

II. 0,2120 g Substanz ergaben:

0,1634 g $BaSO_4$ = 0,02244 g S = 10,58 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{15}H_{21}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{15}	= 180 =	61,01 Proz.	61,30 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,11 „	6,91 „	—
S	= 32 =	10,84 „	—	10,58 Proz.
N	= 14 =	4,75 „	—	—
O_3	= 48 =	16,27 „	—	—
	295 =	99,98 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-m-toluilsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}.CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{15}H_{21}SNO_3.$$

Dieser Körper wurde dargestellt aus 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 2 g chloressigsaurem Äthylester. Das sich auch hier ölig abscheidende Reaktionsprodukt war nicht in den festen Zustand überzuführen; es wurde daher durch Ausäthern gewonnen. Es bildet ein dickflüssiges, gelbes Öl, welches sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig löst.

Analysen:

I. 0,1712 g Substanz ergaben:

0,3850 g CO_2 = 0,1050 g C = 61,33 Proz. C
0,1066 g H_2O = 0,01184 g H = 6,91 „ H.

II. 0,1550 g Substanz ergaben:

0,1258 g $BaSO_4$ = 0,01727 g S = 11,14 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{15}H_{21}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{15}	= 180 =	61,01 Proz.	61,33 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,11 „	6,91 „	—
S	= 32 =	10,84 „	—	11,14 Proz.
N	= 14 =	4,75 „	—	—
O_3	= 48 =	16,27 „	—	—
	295 =	99,98 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-p-toluilsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{15}H_{21}SNO_3.$$

Das bei der Einwirkung von 2 g chloressigsaurem Äthyl auf eine Lösung von 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge erhaltene und durch Wasser zur Abscheidung gebrachte ölige Produkt war nur sehr schwierig — bei sehr niedriger Temperatur und nach längerem Stehen — in den festen Zustand überzuführen. Es bildet schöne, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 47 bis 48° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,2006 g Substanz ergaben:

0,4516 g CO_2 = 0,1231 g C = 61,36 Proz. C
0,1290 g H_2O = 0,01433 g H = 7,14 „ H.

II. 0,2548 g Substanz ergaben:

0,2054 g $BaSO_4$ = 0,0282 g S = 11,06 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{15}H_{21}SNO_3$			Gefunden: I.	II.
C_{15}	= 180 =	61,01 Proz.	61,36 Proz.	—
H_{21}	= 21 =	7,11 „	7,14 „	—
S	= 32 =	10,84 „	—	11,06 Proz.
N	= 14 =	4,75 „	—	—
O_3	= 48 =	16,27 „	—	—
	295 =	99,98 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-o-toluilsäureamid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ SCH_2CONH_2 \end{matrix} = C_{13}H_{18}SN_2O_2.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und 1,5 g Chloracetamid hinzugesetzt. Auch hier trat schon in der Kälte völlige Umsetzung ein. Beim kräftigen Umschütteln erstarrte die ganze Masse breiartig infolge des ausgeschiedenen Reaktionsproduktes. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde dasselbe aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es bildet derbe Nadeln, welche bei 149° schmelzen, sich schwer in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig besonders beim Erwärmen lösen.

Analysen:

I. 0,1112 g Substanz ergaben:

0,2404 g CO_2 = 0,06556 g C = 58,95 Proz. C
0,0678 g H_2O = 0,007533 g H = 6,77 „ H.

II. 0,1344 g Substanz ergaben:

0,1166 g $BaSO_4$ = 0,01601 g S = 11,91 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{18}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	58,64 Proz.	58,95 Proz.	—
H_{18}	= 18 =	6,76 „	6,77 „	—
S	= 32 =	12,03 „	—	11,91 Proz.
N_2	= 28 =	10,52 „	—	—
O_2	= 32 =	12,03 „	—	—
	266 =	99,98 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-m-toluilsäureamid,

$$\begin{matrix} C_2H_5CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}.CH_2CONH_2 \end{matrix} = C_{13}H_{18}SN_2O_2.$$

Die Darstellungsweise dieses Körpers aus 1,5 g Chloracetamid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 3 g α-Thiooxybuttersäure-m-Toluidid zeigte keine Verschiedenheiten von derjenigen der o-Verbindung. Er bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 122 bis 123° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit ebenfalls wie die o-Verbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,1228 g Substanz ergaben:

0,2648 g CO_2 = 0,072218 g C = 58,80 Proz. C
0,0714 g H_2O = 0,007933 g H = 6,46 „ H.

II. 0,1364 g Substanz ergaben:

0,1222 g $BaSO_4$ = 0,01678 g S = 12,30 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{18}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 =	58,64 Proz.	58,80 Proz.	—
H_{18}	= 18 =	6,76 „	6,46 „	—
S	= 32 =	12,03 „	—	12,30 Proz.
N_2	= 28 =	10,52 „	—	—
O_2	= 32 =	12,03 „	—	—
	266 =	99,98 Proz.		

α-Thioglykoloxybutyr-p-toluilsäureamid,

$$\begin{matrix} C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ \dot{S}.CH_2CONH_2 \end{matrix} = C_{13}H_{18}SN_2O_2.$$

Dieser Körper wurde in entsprechender Weise dargestellt aus 1,5 g Chloracetamid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 3 g α-Thiooxybuttersäure-p-Toluidid. Er bildet undeutliche Kristallmassen, welche bei 139 bis 140° schmelzen, sich schwer in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig lösen.

Analysen:

I. 0,1918 g Substanz ergaben:

0,4143 g CO_2 = 0,1129 g C = 58,86 Proz. C
0,1191 g H_2O = 0,01323 g H = 6,90 „ H.

II. 0,1628 g Substanz ergaben:

0,1444 g $BaSO_4$ = 0,01983 g S = 12,18 Proz. S.

III. 0,1995 g Substanz ergaben:

19 ccm N bei 18° C und 750 mm Druck = 0,02154 g N = 10,80 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{18}SN_2O_2$			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{13}	= 156 = 58,64 Proz.		58,86 Proz.	—	—
H_{18}	= 18 = 6,76	„	6,90 „	—	—
S	= 32 = 12,03	„	—	12,18 Proz.	—
N_2	= 28 = 10,52	„	—	—	10,80 Proz.
O_2	= 32 = 12,03	„	—	—	—
	266 = 99,98 Proz.				

α-Thioglykoloxybutyr-o-toluilsäureanilid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CH . CONHC_7H_7 \\ \dot{S} . CH_2CONHC_6H_5 \end{matrix} = C_{19}H_{22}SN_2O_2.$$

3 g α-Thiooxybuttersäure-o-Toluidid wurden in 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und 5,25 g Chloracetanilid hinzugefügt. Auch hier trat schon in der Kälte völlige Umsetzung ein, auch wurde die Mischung beim kräftigen Durchschütteln durch die Menge des ausgeschiedenen Reaktionsproduktes dick breiartig. Dasselbe wurde durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen in Lösung gebracht, vom Chlorkalium abfiltriert und die Lösung langsam erkalten gelassen. Das so zur Abscheidung gebrachte Reaktionsprodukt wurde dann nochmals auf dieselbe Weise aus Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet sehr kleine, weiche Nadeln, welche bei 163 bis 164° schmelzen und sich schwer in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig besonders beim Erwärmen lösen, in Wasser völlig unlöslich sind.

Analysen:

I. 0,1324 g Substanz ergaben:

0,3222 g CO_2 = 0,08787 g C = 66,36 Proz. C
0,0754 g H_2O = 0,008377 g H = 6,32 „ H.

II. 0,1260 g Substanz ergaben:

0,0882 g $BaSO_4$ = 0,012113 g S = 9,61 Proz. S.

III. 0,3016 g Substanz ergaben:

21,2 ccm N bei 19° C und 759 mm Druck = 0,002434 g N = 8,07 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{19}H_{22}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{19}	= 228 =	66,66 Proz.	66,36 Proz.	—	—
H_{22}	= 22 =	6,43 „	6,32 „	—	—
S	= 32 =	9,35 „	—	9,61 Proz.	—
N_2	= 28 =	8,18 „	—	—	8,07 Proz
O_2	= 32 =	9,35 „	—	—	—
	342 =	99,97 Proz.			

α-Thioglykoloxybutyr-m-toluilsäureanilid,

$$C_2H_5.CH.CONHC_7H_7 \\ SCH_2CONHC_6H_5 = C_{19}H_{22}SN_2O_2.$$

Dieser Körper wurde in einer der o-Verbindung völlig analogen Weise dargestellt. Er kristallisiert in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 157 bis 158° schmelzen und sich in bezug auf Löslichkeit ebenfalls wie die entsprechende o-Verbindung verhalten.

Analysen.

I. 0,1428 g Substanz ergaben:

0,3480 g CO_2 = 0,0949 g C = 66,45 Proz. C
0,0794 g H_2O = 0,008822 g H = 6,17 „ H.

II. 0,1824 g Substanz ergaben:

0,1230 g $BaSO_4$ = 0,01689 g S = 9,25 Proz. S.

III. 0,2186 g Substanz ergaben:

15 ccm N bei 16° und 761 mm Druck = 0,01752 g N = 8,01 Proz. N.

Berechnet für die Formel: $C_{19}H_{22}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{19}	= 228 =	66,66 Proz.	66,45 Proz.	—	—
H_{22}	= 22 =	6,43 „	6,17 „	—	—
S	= 32 =	9,35 „	—	9,25 Proz.	—
N_2	= 28 =	8,18 „	—	—	8,01 Proz.
O_2	= 32 =	9,35 „	—	—	—
	342 =	99,97 Proz.			

α-Thioglykoloxybutyr-p-toluilsäureanilid,

$$C_2H_5.CHCONHC_7H_7 \\ SCH_2CONHC_6H_5 = C_{19}H_{22}SN_2O_2.$$

Auch die Darstellung dieses Körpers aus 5,25 g Chloracetanilid, 30 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und 3 g α-Thiooxybuttersäure-

p-Toluidid wich in keiner Weise von der der o-Verbindung ab. Er bildet weiße Wärzchen, welche bei 135 bis 136° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die o-Verbindung.

Analysen:

I. 0,1668 g Substanz ergaben:

0,4097 g CO_2 = 0,1117 g C = 66,96 Proz. C
0,1022 g H_2O = 0,01135 g H = 6,80 „ H.

II. 0,1358 g Substanz ergaben:

0,092 g $BaSO_4$ = 0,01263 g S = 9,30 Proz. S.

Berechnet für die Formel: $C_{19}H_{22}SN_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{19}	= 228	= 66,66 Proz.	66,96 Proz.	—
H_{22}	= 22	= 6,43 „	6,80 „	—
S	= 32	= 9,35 „	—	9,30 Proz.
N_2	= 28	= 8,18 „	—	—
O_2	= 32	= 9,35 „	—	—
	342	= 99,97 Proz.		